

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2003-027040

(43)Date of publication of application : 29.01.2003

---

(51)Int.Cl. C09K 3/00  
B41M 5/26  
C08F 2/50  
G11B 7/24

---

(21)Application number : 2001-212310

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 12.07.2001

(72)Inventor : INAGAKI YOSHIO  
AKIBA MASAATSU

---

**(54) TWO-PHOTON ABSORBING COMPOSITION****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a highly sensitive two-photon absorbing composition that can realize two-photon absorption by using a relatively low power laser.

**SOLUTION:** This two-photon absorbing composition comprises a two-photon absorbing compound having a two-photon absorption cross-sectional area of  $\geq 102 \text{ GM}$  (wherein  $1 \text{ GM} = 1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4\text{-s-mole-cule-1-photon-1}$ ), and a fluorescence extinction agent.

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-27040

(P2003-27040A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テ-マ-コ-ト* (参考)
C 0 9 K 3/00		C 0 9 K 3/00	U 2 H 1 1 1
B 4 1 M 5/26		C 0 8 F 2/50	4 J 0 1 1
C 0 8 F 2/50		G 1 1 B 7/24	5 1 6 5 D 0 2 9
G 1 1 B 7/24	5 1 6	B 4 1 M 5/26	Y
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)			
(21) 出願番号	特願2001-212310(P2001-212310)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成13年7月12日 (2001.7.12)	(72) 発明者	稲垣 由夫 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72) 発明者	秋葉 雅温 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 (外4名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 2光子吸収組成物

(57) 【要約】

【課題】 比較的低パワーのレーザーを用いて2光子吸収を惹起できるような高感度の2光子吸収組成物を提供する。

【解決手段】 2光子吸収断面積が $10^2$  GM (ただし1GM= $1 \times 10^{-50} \text{ cm}^2 \text{ s mole}^{-1} \text{ photon}^{-1}$ ) 以上である2光子吸収化合物と蛍光消光剤とを含有することを特徴とする2光子吸収組成物。

(2)

特開 2003-27040

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2 光子吸収断面積が  $10^2 \text{ GM}$  (ただし  $1 \text{ GM} = 1 \times 10^{-50} \text{ cm}^2 \text{ s molecule}^{-1} \text{ photon}^{-1}$ ) 以上である 2 光子吸収化合物と蛍光消光剤とを含有することを特徴とする 2 光子吸収組成物。

【請求項 2】 高分子バインダを含有する請求項 1 に記載の 2 光子吸収組成物。

【請求項 3】 高分子バインダが架橋剤で架橋されている請求項 1 または 2 に記載の 2 光子吸収組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は強い光のみによって励起される大きな 2 光子吸収断面積を有する化合物を含有する 2 光子吸収組成物に関する。光情報記録媒体、光変調素子、光演算素子あるいは光重合による造形などに利用できる。

## 【0002】

【従来の技術】 通常、物質は励起エネルギーに相当するエネルギーの 1 光子を吸収して励起され、このエネルギーに満たないエネルギーの光子は吸収されない。しかし光の強度が非常に強い場合には、光子エネルギーの和が励起エネルギーに相当する 2 光子が同時に吸収されることがある。この性質を利用すると光をレンズで絞り込んだ焦点付近のみで光反応を起こすことができ、空間の任意の位置を選択して励起状態を作って利用することができる。しかし 2 光子吸収は通常非常に起こりにくいの

で、2 光子励起効率が高い物質が求められていた。2 光子吸収の起こり易さを示す 2 光子吸収断面積は通常非常に小さく  $1 \text{ GM}$  (ただし  $1 \text{ GM} = 1 \times 10^{-50} \text{ cm}^2 \text{ s molecule}^{-1} \text{ photon}^{-1}$ ) 程度であるが、近年数百年ないし数千 GM 程度の比較的大きな 2 光子吸収断面積を示す物質も見出されている。2 光子吸収断面積の比較的大きな化合物の例は、例えば以下の文献に記載されている。すなわち、Reinhardt ほかの著した、Chemistry of Materials 誌、1998 年発行、10 巻、1863 頁、M. Albot ほかの著した、Science 誌、1998 年発行、281 巻、1653 頁、M. Rumi ほかの著した、Journal of the American Chemical Society 誌、2000 年発行、122 巻、9500 頁、J. D. Bhawalkar ほかの著した、Optics Communications 誌、1996 年発行、124 巻、33 頁、S. G. He ほかの著した、Applied Physics Letters 誌、1995 年発行、67 巻、2433 頁、P. N. Prasad ほかの著した、Nonlinear Optics 誌、1999 年発行、21 巻、39 頁、G. S. He ほかの著した、Journal of Applied Physics 誌、1997 年発行、81 巻、2529 頁、S. -J. Chung ほかの著した、Journal of Physical Chemistry B 誌、1999 年発行、103 巻、10741 頁、S. G. He ほかの著した、Optics Letters 誌、1995 年発行、20 巻、435 頁、J. W. Perry ほかの著した、Nonlinear Optics 誌、1999 年、21 巻、225 頁。しかしこの程度の大きさではまだ、非常に高パワーのレーザーを必要とするので実用的ではなかった。また、その励

起エネルギーを目的に応じて利用しやすくするために、種々の機能性物質を組み合わせる工夫が必要であった。また、これまでに報告された 2 光子吸収断面積の比較的大きな化合物は強い蛍光を発するので、用途によっては不都合であった。例えば、光照射により記録層の状態の変化を惹き起こすことにより情報を記録し、この変化を光の吸収あるいは反射の変化出読み取る、いわゆる光学的情報記録媒体に用いた場合には、発生する蛍光と信号光との区別が難しく、ノイズの原因となる。光硬化樹脂と組み合わせて高パワーレーザーの照射部分だけを硬化させることにより任意の形を作るいわゆる 2 光子光造形に用いた場合には、出来上がった造形物が蛍光を発して輝くため、照明の波長を選ばないと形状の視認性が悪い、写真フィルム等の感光性材料の近傍では使えないなどの問題があった。従って実質的に蛍光を発しない 2 光子吸収組成物が求められていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする課題は、比較的低パワーのレーザーを用いて 2 光子吸収を惹起できるような高感度の 2 光子吸収組成物を提供することであり、2 光子吸収の結果生じる励起状態のエネルギーを物理的、化学的变化に結びつけ易くするための 2 光子吸収組成物を提供することであり、特に実質的に蛍光を発しない 2 光子吸収組成物を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討の結果、効率よく 2 光子吸収が起きる化合物と、その励起エネルギーを有効に利用するための機能を有する化合物を併用することが重要であることをに着目し、上記の課題が下記の 2 光子吸収組成物によって解決されることを見出した。

(1) 2 光子吸収断面積が  $10^2 \text{ GM}$  (ただし  $1 \text{ GM} = 1 \times 10^{-50} \text{ cm}^2 \text{ s molecule}^{-1} \text{ photon}^{-1}$ ) 以上である 2 光子吸収化合物と蛍光消光剤とを含有することを特徴とする 2 光子吸収組成物。

(2) 高分子バインダを含有することを特徴とする (1) に記載の 2 光子吸収組成物。

(3) 高分子バインダが架橋剤で架橋されていることを特徴とする (1) または (2) に記載の 2 光子吸収組成物。

(4) 該 2 光子吸収化合物が後記一般式 (1) ~ (5) で表される化合物の少なくとも 1 つであることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載の 2 光子吸収組成物。

(5) 該蛍光消光剤が強い電子受容性の化合物群、強い電子供与性の化合物群および重金属錯体化合物群から選ばれた化合物の少なくとも 1 つであることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載の 2 光子吸収組成物。

## 【0005】

【発明の実施の形態】 本発明の 2 光子吸収組成物の態様を以下に詳しく述べる。本発明の 2 光子吸収組成物に用

(3)

特開2003-27040

3

4

いられる強い光のみに感応して機能を発揮する組成物の作動原理について説明する。物質に光が当たると通常1光子分に相当するエネルギーが吸収される。この1光子吸収が起こらない波長の光であっても、強度が非常に強い場合には光子エネルギーの和が励起エネルギーに相当する2光子が同時に吸収されることがある。2光子吸収の起こり易さを示す2光子吸収断面積は通常非常に小さく1GM(ただし1GM= $1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s molecule}^{-1} \text{ photon}^{-1}$ )程度であるが、近年数百年ないし数千GM程度の比較的大きな2光子吸収断面積を示す物質も見出されている。このような物質を用いると、光吸収帯が無い波長域の光でも、高パワーレーザーのように非常に強度が強い光源を用いれば2光子分のエネルギーを吸収する。例えば400nmに1光子の吸収極大波長を示し、800nmには吸収帯が無い化合物に800nmの波長の高パワーレーザーを照射することにより、400nmの光を照射した場合に生じる励起状態に近い励起状態を作ることができる。もしこの化合物を400nmの光で励起した場合に例えば430nmの蛍光を発するなら、800nmの光を吸収した場合にも430nmの蛍光を発する。さらに430nmの光を吸収して460nmの蛍光を発する化合物が共存すれば、800nmの高パワーレーザーの照射により460nmの蛍光を発する。レーザービームをレンズで絞って照射すれば、光路全体が発光するのではなく、光子密度の高い焦点付近でのみ蛍光を発するという、三次元的な位置選択制を付与できるという特徴がある。蛍光を発する化合物の代わりに重合開始剤と重合性\*

\*モノマーもしくは重合性オリゴマーを混合して用いれば、焦点付近でのみ重合を起こすことができるので、任意の形状の固形重合体を作ることができる。また絞ったレーザービームの強度はビームの中心から離れるにしたがって低下するので、2光子励起を起こすに足る光強度を有する部分はビーム径よりも小さく、およそ $1/\sqrt{2}$ 倍、すなわち約0.7倍になる。したがって光の波長で決まるビーム径の最小値よりも微細な領域のみを励起することができるという利点を有する。本発明の組成物はこのように機能を発揮する。

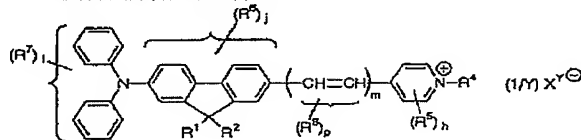
【0006】しかし本発明の目的に適合し得るほどに、しかもバインダーや支持体などの共存物の2光子吸収よりも効率よく2光子吸収が起きるためには2光子吸収断面積は、便宜上GM(Goppert-Mayers単位すなわち、 $1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s molecule}^{-1} \text{ photon}^{-1}$ )を単位として表すと、100GM以上あることが望ましく、さらに好ましくは1,000GM以上、特に好ましくは100,000GMないし1,000,000,000GMである。

【0007】本発明に用いられる2光子吸収化合物の例としては上記従来の技術に引用した文献に記載されたものの他、下記一般式(1)ないし(5)で表される化合物が挙げられる。

一般式(1)

【0008】

【化1】



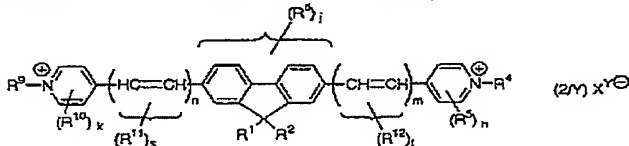
【0009】(式中 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ はそれぞれ独立に置換および無置換のアルキル基、置換および無置換のアルケニル基、置換および無置換のアルキニル基、置換および無置換のアリール基、およびヘテロ環基から選ばれる基を表す。 $R^4$ は置換基を表し、hは0~4の整数を表し、hが2以上の整数のとき、複数個の $R^4$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、また互いに連結して環を形成してもよい。 $R^5$ は二つのベンゼン環上の置換基を表し、jは0~6の整数を表し、jが2以上の整数のとき、複数個の $R^5$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、また互いに連結して環を形成してもよい。 $R^6$ はNに結合したベンゼン環上の

※置換基を表し、iは0~10の整数を表し、iが2以上の整数のとき、複数個の $R^7$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、また互いに連結して環を形成してもよい。 $R^8$ はメチン基上の置換基を表し、pは0~2の整数を表し、pが2のとき複数個の $R^8$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、また互いに連結して環を形成してもよい。mは0~5の整数を表す。 $X^{\ominus}$ はY価の有機もしくは無機アニオンを表し、Yは1~5の整数を表す。)

一般式(2)

【0010】

【化2】



【0011】(式中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ はそれぞれ独立

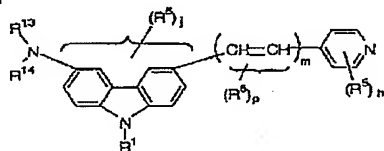
に置換および無置換のアルキル基、置換および無置換の

5

アルケニル基、置換および無置換のアルキニル基、置換および無置換のアリール基、およびヘテロ環基から選ばれる基を表す。 $R^5$ および $R^{10}$ は置換基を表し、 $h$ および $k$ はそれぞれ独立に0~4の整数を表し、 $h$ および $k$ が2以上の整数のとき、複数個の $R^5$ および $R^{10}$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、また互いに連結して環を形成してもよい。 $R^6$ は置換基を表し、 $j$ は0~6の整数を表し、 $j$ が2以上の整数のとき、複数個の $R^6$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、また互いに連結して環を形成してもよい。 $m$ および $n$ はそれぞれ独立に0~5の整数を表し、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は置換基を表し、 $s$ および $t$ はそれぞれ独立に0~2の整数を表し、 $s$ および $t$ が2のとき複数の $R^{11}$ および $R^{12}$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、また互いに連結して環を形成してもよい。 $X^-$ は $Y$ 価の有機もしくは無機アニオンを表し、 $Y$ は1~5の整数を表す。) 一般式(3)

【0012】

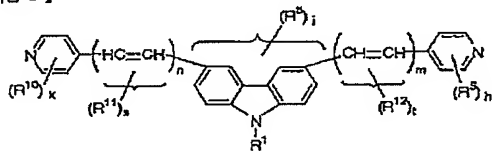
【化3】



【0013】(式中 $R^1$ は置換および無置換のアルキル基、置換および無置換のアルケニル基、置換および無置換のアルキニル基、置換および無置換のアリール基、およびヘテロ環基から選ばれる基を表す。 $R^{13}$ および $R^{14}$ はそれぞれ独立に置換および無置換のアルキル基、置換および無置換のアルケニル基、置換および無置換のアルキニル基、置換および無置換のアリール基、およびヘテロ環基から選ばれる基を表す。 $R^5$ は置換基を表し、 $h$ は0~4の整数を表し、 $h$ が2以上の整数のとき、複数個の $R^5$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、また互いに連結して環を形成してもよい。 $R^6$ は置換基を表し、 $j$ は0~6の整数を表し、 $j$ が2以上の整数のとき、複数個の $R^6$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、また互いに連結して環を形成してもよい。 $R^8$ は置換基を表し、 $p$ は0~2mの整数を表し、 $p$ が2以上のとき複数個の $R^8$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、また互いに連結して環を形成してもよい。 $m$ は0~5の整数を表す。) 一般式(4)

【0014】

【化4】



(4)

特開2003-27040

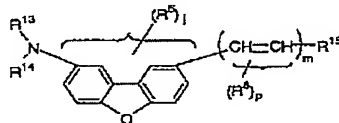
6

【0015】(式中 $R^1$ は置換および無置換のアルキル基、置換および無置換のアルケニル基、置換および無置換のアルキニル基、置換および無置換のアリール基、およびヘテロ環基から選ばれる基を表す。 $R^5$ および $R^{10}$ は置換基を表し、 $h$ および $k$ はそれぞれ独立に0~4の整数を表し、 $h$ および $k$ が2以上の整数のとき、複数個の $R^5$ および $R^{10}$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、また互いに連結して環を形成してもよい。 $R^6$ は置換基を表し、 $j$ は0~6の整数を表し、 $j$ が2以上の整数のとき、複数個の $R^6$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、また互いに連結して環を形成してもよい。 $m$ および $n$ はそれぞれ独立に0~5の整数を表し、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は置換基を表し、 $s$ および $t$ はそれぞれ独立に0~2n、0~2mの整数を表し、 $s$ および $t$ が2以上のとき複数の $R^{11}$ および $R^{12}$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、また互いに連結して環を形成してもよい。) 一般式(5)

【0016】

【化5】

20



30

【0017】(式中 $R^{13}$ および $R^{14}$ はそれぞれ独立に置換および無置換のアルキル基、置換および無置換のアルケニル基、置換および無置換のアルキニル基、置換および無置換のアリール基、およびヘテロ環基から選ばれる基を表す。 $R^5$ は置換基を表し、 $j$ は0~6の整数を表し、 $j$ が2以上の整数のとき、複数個の $R^5$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、また互いに連結して環を形成してもよい。 $R^8$ は置換基を表し、 $p$ は0~2mの整数を表し、 $p$ が2以上のとき複数個の $R^8$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、また互いに連結して環を形成してもよい。 $m$ は0~5の整数を表す。 $R^{15}$ は置換または無置換のヘテロ環基を表す。) 以下に2光子吸化合物の具体例を挙げるが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

【0019】

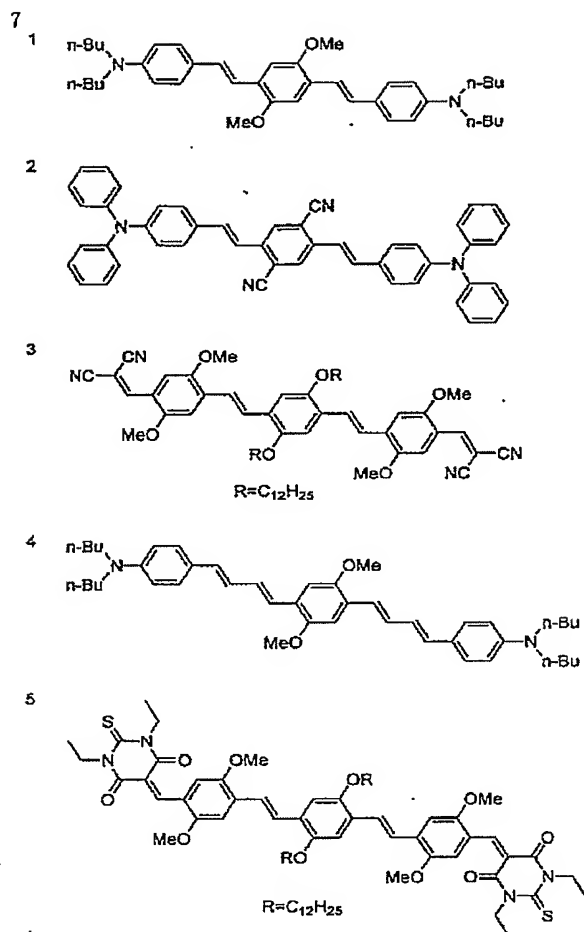
【化6】

50

(5)

特開 2003-27040

8



【0020】

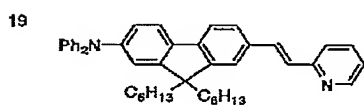
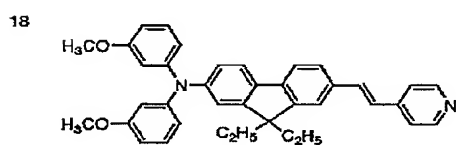
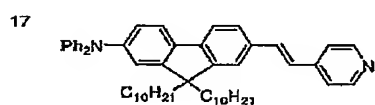
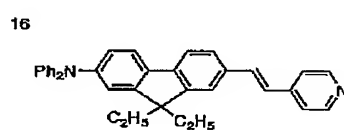
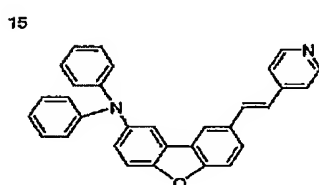
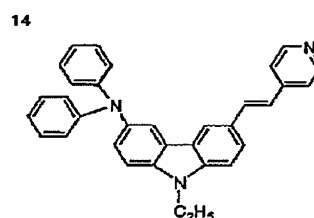
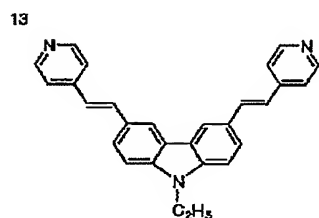
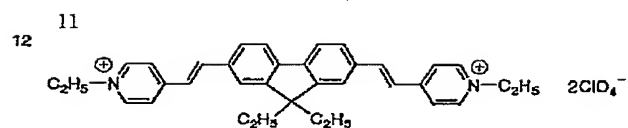
【化7】



(7)

特開 2003-27040

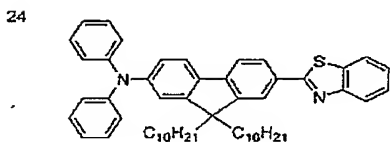
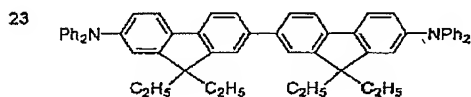
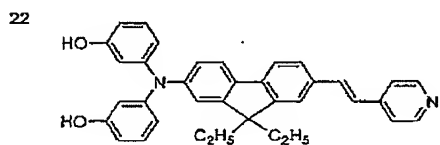
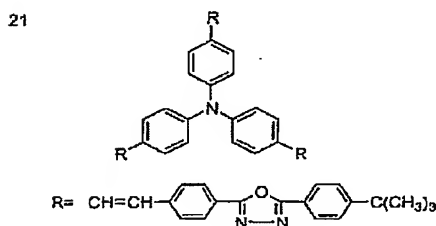
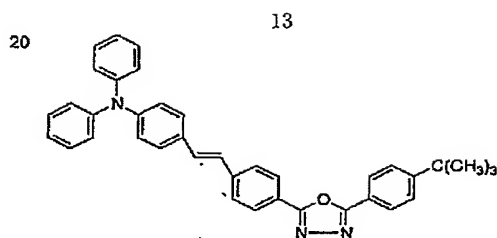
12



【0022】

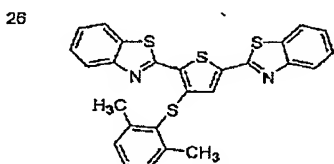
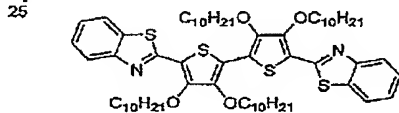
【化9】





【0023】

【化10】



【0024】2光子吸収断面積の大きい化合物は2光子励起状態になりやすいが、その励起エネルギーを目的に応じて利用しやすくする工夫が必要である。例えば2光子励起により重合を開始しようとする場合に、2光子吸収断面積の大きい化合物が励起されてできる励起状態が重合を開始する能力が低ければ、重合開始効率が低くな

(8)

特開2003-27040

14

ってしまう。そこで2光子吸収断面積の大きな化合物自身が励起されると高い重合開始能力を持つように設計するか、あるいは2光子吸収断面積の大きな化合物が励起されてできる励起状態のエネルギーを受容して励起される化合物に、高い重合開始能力を付与するなどの工夫が必要である。また適当な高分子結合剤、溶剤、可塑剤などを併用して2光子吸収化合物の性状、例えば液体であるか固体であるか、あるいは粘度の調節をしてもよい。

10 したがって本発明の組成物の好ましい態様において、種々の機能性化合物を2光子吸収断面積の大きな化合物と組み合わせて用いる。

【0025】本発明に用いられる蛍光消光剤は、2光子吸収化合物の励起状態を何らかの機構により失活させる化合物である。例えば(1)2光子吸収化合物の励起状態からのエネルギー移動により励起されるが、実質的に蛍光を発しない化合物、(2)2光子吸収化合物の励起状態に電子を注入することにより励起電子が光を発して元に戻るのを阻害する化合物、あるいは(3)2光子吸収化合物の励起状態から電子を受容することにより励起電子が光を発して元に戻るのを阻害する化合物などが挙げられる。

20 (1)において、2光子吸収化合物の励起状態からのエネルギー移動により励起されるには、いわゆるFolster型エネルギー移動が起こるための要件である、該2光子吸収化合物の蛍光スペクトルと該可視蛍光を発する化合物の吸収スペクトルがある波長域において重なること、が満たされることが好ましく、これらの化合物の1光子励起エネルギーが2光子吸収化合物の1光子励起エネルギーより小さいことが必要である。(2)において、

30 2光子吸収化合物の励起状態に電子を注入するためには、2光子吸収化合物の最高被占軌道のエネルギー準位よりも高エネルギーの被占軌道を有することが好ましい。(3)において、2光子吸収化合物の励起状態から電子を受容するためには、2光子吸収化合物の最低空軌道のエネルギー準位よりも低エネルギーの空軌道を有することが好ましい。単独では蛍光を発する化合物でも組み合わせることによって実質的に有害な蛍光を発しない状況を作ることができる。例えば、Folster型エネルギー移動が起こるための要件を満たす化合物を組み合わせ

40 て多段階のエネルギー移動を繰り返し、エネルギー移動の連鎖の最終段階で励起される化合物が本2光子吸収組成物の機能上実質的に支障の無い波長領域に蛍光を発するようにすれば、実質的な無蛍光状態を達成できる。

【0026】本発明に用いられる蛍光消光剤としては、種々のものを用いることができる。該2光子吸収化合物の励起エネルギーを受容し得る化合物としては、いわゆるFolster型エネルギー移動が起こるための要件である、該2光子吸収化合物の蛍光スペクトルと該可視蛍光を発する化合物の吸収スペクトルがある波長域において重なること、を満たす化合物が好ましい。エネルギー移動の結果生じる励起1重項が速やかに、励起三重項に変

(9)

特開2003-27040

15

16

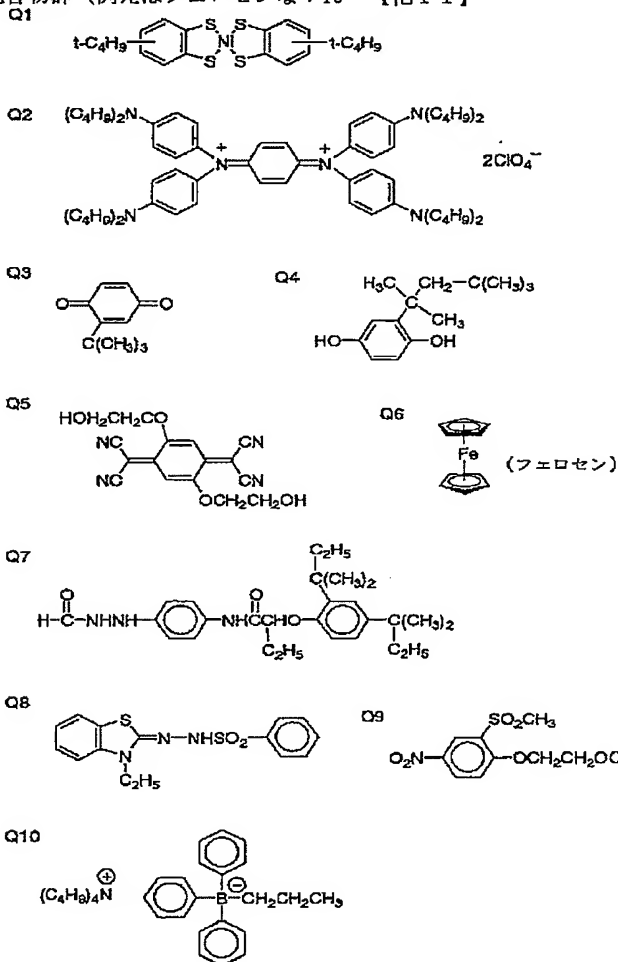
化するか、あるいは電子移動などの化学的変化を起こす化合物が好ましいが、不要な化学変化を起こさない点で前者がより好ましい。蛍光消光剤としては種々の化合物群を挙げることができるが、代表例としては、強い電子受容性の化合物群（例えばニトロ化合物、キノン類、テトラシアノキノジメタン類、アミニウム類、ジインモニウム類）、強い電子供与性化合物群（例えばヒドラジン類、ヒドラジド類、ヒドロキシルアミン類、ハイドロキノン類、四置換ホウ素陰イオン類）、重金属錯体のような高周期元素を含有する化合物群（例えばフェロセンな\*10

\* どのメタロセン類、ビス（1, 2-ベンゼンジチオラト）ニッケル類、アゾ色素の重金属錯体類、ジピロメテン金属錯体類、ポルフィリン重金属錯体類、重金属フタロシアニン類、重金属ナフタロシアニン類）などを挙げることができる。これらの蛍光消光剤は他の機能、例えば光重合開始剤としての機能を兼ね備えていても良い。

【0027】 蛍光消光剤の例を挙げるが、本発明の範囲はこれらのみにて限定されるものではない。

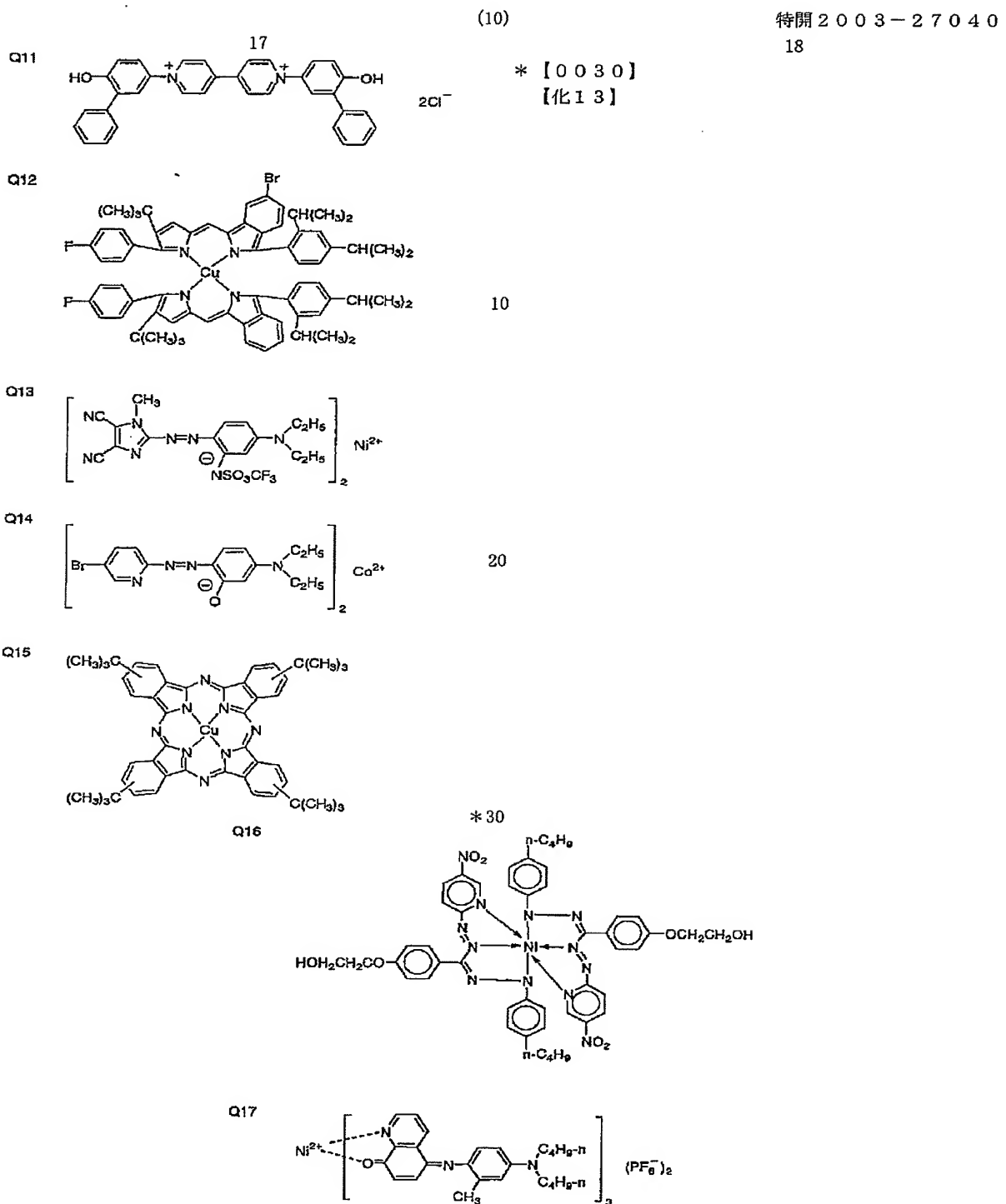
【0028】

【化11】



【0029】

【化12】



【0031】本発明には必要に応じて、光硬化性を付与するために重合性モノマーもしくはオリゴマーを併用しても良い。用いられる重合性モノマーもしくは重合性オリゴマーとしては、例えばアクリル酸エステル類および

アクリロニトリル系化合物などのラジカル重合性化合物やビニルエーテル類、メチレンジオキソラン類、エポキシド類などのカチオン重合性化合物などが挙げられる。特に、光造形用液状光硬化性樹脂としては比較的体積収

19

縮の小さい点でエポキシ系化合物が好ましく、熱特性と機械特性の点でウレタンアクリレート系が好ましい。

【0032】光硬化性樹脂の具体例としては、旭電化工業製、HS-681、DMS-SOMOS社製、SOMOS 8100、日本合成ゴム製、SCR-8100シリーズ、Vantico製、SL-7540などのエポキシ系樹脂、ディーメック社製、SCR-701および帝人(株)製、TSR-1938などのウレタンアクリレート系が挙げられる。

【0033】本発明に用いられる重合開始剤としては、ラジカル重合を開始剤であるラジカル発生剤、カチオン重合開始剤である、酸発生剤やカチオン発生剤などが挙げられる。ラジカル発生剤の例としては、ハロゲン化合物(α-ハロアセトフェノン類、トリクロロメチルとリアジン類など)、アゾ化合物(アゾビスイソブチロニトリルなど)、芳香族カルボニル化合物(ベンゾインエステル類、ケタール類、アセトフェノン類、o-アシルオキシイミノケトン類、アシルホスフィンオキサイド類など)、ヘキサリールビスイミダゾール類、過酸化化合物、金属アレーン錯体(フェロセン類、チタノセン類など)が挙げられる。

【0034】カチオン重合開始剤の例としては、光によって酸を発生しうる化合物が主に用いられ、例えば芳香族ジアゾニウム塩(4-ドデシルオキシベンゼンジアゾニウム・ヘキサフルオロフォスフェートなど)、芳香族ヨードニウム塩(ジ(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム・ヘキサフルオロフォスフェート、トリルクミル・ヨードニウム・テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなど)、芳香族スルホニウム塩(トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロフォスフェートなど)、金属アレーン錯体(フェロセン類、チタノセン類など)が挙げられる。

【0035】種々の光硬化樹脂および種々の重合開始剤の例が、例えば、技術情報社、平成12年発行の「光硬化技術」に記載されている。また特開平10-60296およびそこに引用された文献にはラジカル開始剤の例が記載されている。

【0036】本発明の組成物は用途に応じて、液状であっても、固体状であっても良い。

【0037】本発明の組成物は、更に所望により高分子バインダや溶剤を含有していても良い。溶剤の例としては、酢酸ブチル、乳酸エチル、セロソルブアセテートなどのエステル類;メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類;ジクロルメタン、1,2-ジクロルエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類;N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類;ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類;スルホランなどのスルホン類;シクロヘキサン、トルエンなどの炭化水素類;テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサン、などのエーテル類;エタノール、n-

(11)

特開2003-27040

20

プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール・ジアセトンアルコールなどのアルコール類;2,2,3,3-テトラフロプロパノールなどのフッ素系溶剤;エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げることができる。上記溶剤は使用する化合物の溶解性を考慮して単独または二種以上組み合わせる用いることができる。本発明の組成物中にはさらに酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、潤滑剤などの各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

【0038】光学的情報記録媒体の記録層の材料として高分子バインダを併用する場合に、高分子バインダの使用量は、2光子吸収化合物に対して一般に0.01~50倍量(質量比)の範囲にあり、好ましくは0.1~5倍量(質量比)の範囲にある。このようにして調製される組成物中の2光子吸収化合物の濃度は一般に0.01~10質量%の範囲にあり、好ましくは0.1~5質量%の範囲にある。

【0039】本発明の2光子吸収組成物に使用されるバインダーとしては従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂、電子線硬化型樹脂、紫外線硬化型樹脂、可視光線硬化型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては軟化温度が150℃以下、平均分子量が10000~300000、重合度が約50~2000程度のものでより好ましくは200~700程度であり、例えば塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニル塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニルアクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステルアクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル塩化ビニリデン共重合体、アクリル酸エステルスチレン共重合体、メタクリル酸エステルアクリロニトリル共重合体、メタクリル酸エステル塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステルスチレン共重合体、ウレタンエラストマー、ナイロン-シリコン系樹脂、ニトロセルロース-ポリアミド樹脂、ポリフッカビニル、塩化ビニリデンアクリロニトリル共重合体、ブタジエンアクリロニトリル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、セルロース誘導体(セルロースアセテートブチレート、セルロースダイアセテート、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、ニトロセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース、プロピルセルロース、メチルエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アセチルセルロース等)、スチレンブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、クロロビニルエーテルアクリル酸エステル共重合体、アミノ樹脂、各種の合成ゴム系の熱可塑性樹脂及びこれらの混合物等が使用される。

【0040】また熱硬化性樹脂又は反応型樹脂としては

21

塗布液の状態では20000以下の分子量であり、塗布、乾燥後に加熱加湿することにより、縮合、付加等の反応により分子量は無限大のものとなる。又、これらの樹脂のなかで、樹脂が熱分解するまでの間に軟化又は溶解しないものが好ましい。具体的には例えばフェノール樹脂、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタンポリカーボネート樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、シリコン樹脂、アクリル系反応樹脂（電子線硬化樹脂）、エポキシポリアミド樹脂、ニトロセルロースメラミン樹脂、高分子量ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、メタクリル酸塩共重合体とジイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートとの混合物、尿素ホルムアルデヒド樹脂、低分子量グリコール/高分子量ジオール/トリフェニルメタントリイソシアネートの混合物、ポリアミン樹脂、ポリイミン樹脂及びこれらの混合物等である。これらの熱可塑、熱硬化性樹脂、反応型樹脂は、主たる官能基以外に官能基としてカルボン酸（COOM）、スルフィン酸、スルフェン酸、スルホン酸（SO<sub>3</sub>M）、燐酸（PO（OM）（OM））、ホスホン酸、硫酸（OSO<sub>3</sub>M）、及びこれらのエステル基等の酸性基（MはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、炭化水素基）、アミノ酸類；アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類、スルフォベタイン、ホスホベタイン、アルキルベタイン型等の両性類基、アミノ基、イミノ基、イミド基、アミド基等また、水酸基、アルコキシ基、チオール基、アルキルチオ基、ハロゲン基（F、Cl、Br、I）、シリル基、シロキサン基、エポキシ基、イソシアネート基、シアノ基、ニトリル基、オキシ基、アクリル基、フォスフィン基を通常1種以上6種以内含み、各々の官能基は樹脂1gあたり $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$  eq含む事が好ましい。これらのバインダーの単独又は組合わされたものが使われ、ほかに添加剤が加えられる。本発明の2光子吸収組成物とバインダーとの混合割合は質量比で2光子吸収組成物の100質量部に対してバインダー5～50000質量部の範囲で使用されることが好ましい。添加剤として分散剤、潤滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、防霉剤、着色剤、溶剤等を必要に応じて添加してもよい。

【0041】2光子吸収組成物中には架橋剤を添加して高分子バインダーを架橋して形態安定性あるいは支持体への固着性を高めることが好ましい。架橋剤としては、高分子バインダー中の水酸基、アミノ基、あるいはカルボキシル基などの活性水素原子を有する官能基を複数有する化合物が好ましい。たとえばポリアルデヒド、ポリ酸ハライド、ポリ酸無水物、ポリビニルスルホン、シアヌル酸クロライド誘導体、ポリイソシアネートなどが挙げられる。これらのうち特に好ましいポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4、4'-ジフェ

(12)

特開2003-27040

22

ニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1、5-ジイソシアネート、o-トルイジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート類、又当該イソシアネート類とポリアルコールとの生成物、又イソシアネート類の縮合に依って生成した2～10量体のポリイソシアネート、又ポリイソシアネートとポリウレタンとの生成物で末端官能基がイソシアネートであるもの等を使用することができる。これらポリイソシアネート類の平均分子量は100～20000のものが好適である。これらポリイソシアネートの市販されている商品名としては、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL（日本ポリウレタン株製）、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、タケネート300S、タケネート500（武田薬品株製）、スミジュールT-80、スミジュール44S、スミジュールPF、スミジュールL、スミジュールNデスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL、デスモジュールT65、デスモジュール15、デスモジュールR、デスモジュールRF、デスモジュールSL、デスモジュールZ4273（住友バイエル社製）等があり、これらを単独若しくは硬化反応性の差を利用して二つ若しくはそれ以上の組み合わせによって使用することができる。又、硬化反応を促進する目的で、水酸基（ブタンジオール、ヘキサジオール、分子量が1000～10000のポリウレタン、水等）、アミノ基（モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン等）を有する化合物や金属酸化物の触媒や鉄アセチルアセトネート等の触媒を併用する事も出来る。これらの水酸基やアミノ基を有する化合物は多官能である事が望ましい。これらポリイソシアネートは2光子吸収組成物中の高分子バインダーとポリイソシアネートの総量100質量部あたり2～70質量部で使用することが好ましく、よりこのましくは5～50質量部である。

【0042】

40 【実施例】以下に本発明を実施例により更に具体的に説明する。ここに示す成分、割合、操作順序等は本発明の精神から逸脱しない範囲において変更しうるものであることは本業界に携わるものにとつては容易に理解されることである。従って、本発明は、下記の実施例にて制限されるべきではない。なお、実施例中の部は質量部を表す。

【0043】実施例1

2光子吸収化合物（14）1部  
蛍光消光剤（Q10）10部  
50 バインダー（日本ゼオン製MR110T）200部

23

バインダ (東洋紡製UR-5500 30%) 280部  
希釈剤 (メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=2/  
1) 5000部

架橋剤 (コロネート3041 50%) 100部  
以上を混合し均一透明な液状組成物を得た。この組成物は780nm周辺の近赤外域に吸収帯を持たなかった。この組成物を1cm角の石英セルに入れ、波長780nm、平均パワー10mW尖頭パワー5kw、パルス幅100fs、繰り返し周波数48MHzのレーザーを照射したところ照射部において屈折率の変化が観測された。すなわち近赤外レーザー光の吸収により変化が起こったことがわかる。この塗布物に紫外線ランプを照射したが、比較例2ほどの著しい蛍光色は認められなかった。

#### 比較例1

実施例1において2光子吸収化合物(14)を添加しない他は実施例1と同様にして液状組成物を得た。これを実施例1と同様にTACフィルムに塗布し乾燥し、レーザ \*

(13)

特開2003-27040

24

\*を照射したが、照射部における屈折率の変化は観測されず、近赤外レーザー光を変化を起こすほど充分には吸収しないことがわかる。この塗布物に紫外線ランプを照射したが、比較例2ほどの著しい蛍光色は認められなかった。

#### 【0044】比較例2

実施例1において蛍光消光剤を添加しない他は実施例1と同様にして液状組成物を得た。これを実施例1と同様にTACフィルムに塗布し乾燥し、レーザーを照射したが、照射部における屈折率の変化は観測されたが、紫外線ランプを照射すると塗布膜全体が蛍光色に輝くことが肉眼で観測された。

#### 【0045】

【発明の効果】本発明の組成物は2光子吸収により変化を起こすと同時に蛍光の発生が著しく抑制されるという好ましい効果を有することがわかる。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成14年8月19日(2002.8.19)

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】本発明に用いられる蛍光消光剤は、2光子吸収化合物の励起状態を何らかの機構により失活させる化合物である。例えば(1)2光子吸収化合物の励起状態からのエネルギー移動により励起されるが、実質的に蛍光を発生しない化合物、(2)2光子吸収化合物の励起状態に電子を注入することにより励起電子が光を発生して元に戻るのを阻害する化合物、あるいは(3)2光子吸収化合物の励起状態から電子を受容することにより励起電子が光を発生して元に戻るのを阻害する化合物などが挙げられる。(1)において、2光子吸収化合物の励起状態からのエネルギー移動により励起されるには、いわゆるフエルスター型エネルギー移動が起こるための要件である、該2光子吸収化合物の蛍光スペクトルと該可視蛍光を発生する化合物の吸収スペクトルがある波長域において重なること、が満たされることが好ましく、これらの化合物の1光子励起エネルギーが2光子吸収化合物の1光子励起エネルギーより小さいことが必要である。(2)において、2光子吸収化合物の励起状態に電子を注入するためには、2光子吸収化合物の最高被占軌道のエネルギー準位よりも高エネルギーの被占軌道を有することが好ましい。(3)において、2光子吸収化合物の励起状態から電子を受容するためには、2光子吸収化合物の最低空軌道のエネルギー準位よりも低エネルギーの空軌道を有

することが好ましい。単独では蛍光を発する化合物でも組み合わせることによって実質的に有害な蛍光を発生しない状況を作ることができる。例えば、フエルスター型エネルギー移動が起こるための要件を満たす化合物を組み合わせ多段階のエネルギー移動を繰り返し、エネルギー移動の連鎖の最終段階で励起される化合物が本2光子吸収組成物の機能上実質的に支障の無い波長領域に蛍光を発するようにすれば、実質的な無蛍光状態を達成できる。

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

#### 【0043】実施例1

2光子吸収化合物(14) 1部

蛍光消光剤(Q10) 10部

バインダ(日本ゼオン製MR110T) 200部

バインダ(東洋紡製UR-5500 30%) 280部  
希釈剤(メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=2/  
1) 5000部

架橋剤(コロネート3041 50%) 100部

以上を混合し均一透明な液状組成物を得た。この組成物は780nm周辺の近赤外域に吸収帯を持たなかった。この組成物を1cm角の石英セルに入れ、波長780nm、平均パワー40mW尖頭パワー7kw、パルス幅100fs、繰り返し周波数48MHzのレーザーを照射したところ照射部において屈折率の変化が観測された。すなわち近赤外レーザー光の吸収により変化が起こったことがわかる。この塗布物に紫外線ランプを照射したが、比較例2ほどの著し

(14)

特開2003-27040

い蛍光色は認められなかった。

比較例1

実施例1において2光子吸収化合物(14)を添加しない他は実施例1と同様にして液状組成物を得た。これを実施例1と同様にTACフィルムに塗布し乾燥し、レーザー \*

\*ーを照射したが、照射部における屈折率の変化は観測されず、近赤外レーザー光を変化を起こすほど充分には吸収しないことがわかる。この塗布物に紫外線ランプを照射したが、比較例2ほどの著しい蛍光色は認められなかった。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA04 EA21 EA33 EA37  
FA04 FB41 FB42 FB63  
4J011 QA03 QA05 QA08 QA19 QA26  
QA34 QA37 QA38 QA39 QA40  
QA46 SA01 SA07 SA31 SA51  
SA76 SA78 SA79 SA84 SA86  
SA87 UA02 WA07 WA10  
5D029 JA04